

**DETERGENT FOR SEMICONDUCTOR PART, CLEANING OF SEMICONDUCTOR PART,
COMPOSITION FOR POLISHING AND POLISHING METHOD**

Patent number: JP2001064685
Publication date: 2001-03-13
Inventor: BESSHO KEIICHI; HIGAMI MAKOTO; ONO TOSHIO; ISHIKAWA KATSUHIRO
Applicant: JSR CORP
Classification:
- **international:** C11D7/26; C09K3/14; C11D7/32; H01L21/304; C11D3/14
- **europen:**
Application number: JP19990286439 19991007
Priority number(s): JP19990286439 19991007; JP19990177463 19990623

Abstract of JP2001064685

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a detergent having a slight load on environment and high cleaning effects on impurities remaining on a semiconductor part such as a semiconductor substrate after chemomechanical polishing(CMP). **SOLUTION:** This detergent for a semiconductor part comprises at least two kinds of (co)polymers of a (co)polymer having carboxylic acid (salt) groups, a (co)polymer having sulfonic acid (salt) groups and a (co) polymer having phosphonic acid (salt) groups and, as necessary, further contains a phosphonic acid compound therein.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-64685

(P2001-64685A)

(43)公開日 平成13年3月13日 (2001.3.13)

(51)Int.Cl.⁷

C 11 D 7/26

C 09 K 3/14

識別記号

5 5 0

F I

C 11 D 7/26

C 09 K 3/14

テマコード(参考)

4 H 0 0 3

5 5 0 K

5 5 0 M

5 5 0 Z

C 11 D 7/32

C 11 D 7/32

審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平11-286439

(22)出願日

平成11年10月7日 (1999.10.7)

(31)優先権主張番号

特願平11-177463

(32)優先日

平成11年6月23日 (1999.6.23)

(33)優先権主張国

日本 (JP)

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 別所 啓一

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72)発明者 橋上 誠

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(74)代理人 100085224

弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半導体部品用洗浄剤、半導体部品の洗浄方法、研磨用組成物、および研磨方法

(57)【要約】

【課題】 環境への負荷が少なく、かつ、化学的機械研磨 (CMP) 後に、半導体基板などの半導体部品上に残った不純物に対して洗浄効果の高い洗浄剤、および、半導体基板などの半導体部品、記録媒体部品および光学用部品などの表面を研磨するために使用される研磨用組成物を提供すること。

【解決手段】 カルボン酸(塩)基を有する(共)重合体、スルホン酸(塩)基を有する(共)重合体、およびホスホン酸(塩)基を有する(共)重合体、のうち、少なくとも2種の(共)重合体、さらに必要に応じてこれにホスホン酸化合物を含有する半導体部品用洗浄剤、ならびに、上記半導体部品用洗浄剤からなる研磨助剤を含有する研磨用組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) カルボン酸(塩)基を有する(共)重合体、
 (b) スルホン酸(塩)基を有する(共)重合体、および
 (c) ホスホン酸(塩)基を有する(共)重合体、のうち、少なくとも2種の(共)重合体を含有する半導体部品用洗浄剤。

【請求項2】 ホスホン酸化合物をさらに配合してなる請求項1記載の半導体部品用洗浄剤。

【請求項3】 化学的機械研磨前後の半導体部品洗浄に使用する請求項1または2記載の半導体部品用洗浄剤。

【請求項4】 請求項1～3いずれか1項記載の半導体部品用洗浄剤を使用して半導体部品を洗浄することを特徴とする半導体部品の洗浄方法。

【請求項5】 少なくとも研磨材、および請求項1または2記載の半導体部品洗浄剤からなる研磨助剤を含有することを特徴とする研磨用組成物。

【請求項6】 さらに溶剤を配合してなる請求項5記載の研磨用組成物。

【請求項7】 化学的機械研磨に使用する請求項5または6記載の研磨用組成物。

【請求項8】 請求項5または6記載の研磨用組成物を使用して被研磨物を研磨することを特徴とする研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体部品用洗浄剤および半導体部品の洗浄方法に関し、特に半導体製造工程において、化学的機械研磨(CMP)の前後の半導体基板などの半導体部品の表面を清浄するために使用される半導体部品用洗浄剤および半導体部品の洗浄方法に関する。また、本発明は、研磨用組成物および研磨方法に関し、特に半導体基板などの半導体部品、記録媒体部品および光学用部品などの表面を研磨するために使用される研磨用組成物および研磨方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体デバイス製造プロセスにおける新たな平坦化技術として、化学的機械研磨(CMP)が注目されており、従来のリフロー技術やRIE(反応性イオンエッティング)などのエッチバック技術に比べ工程が短縮でき、しかもパターン依存性を受けにくく、良好な平坦化が実現できるという利点がある。この種のCMPは、例えば、多層でのメタル平坦化あるいは層間絶縁膜の平坦化などに適用されている。従来から、層間絶縁膜の平坦化工程としての化学的機械研磨後の基板洗浄方法として、さまざまな方法が提案されている。最も汎用性の高いものとしては、半導体製造工程でよく使われるRCA洗浄が挙げられる。このRCA洗浄は、アンモニアと過酸化水素水と水の混合液による洗浄工程と、塩酸と

過酸化水素水と水の混合液による洗浄工程からなるものである。

【0003】 また、希フッ酸溶液での層間絶縁膜表面のエッティングや、アルカリ系研磨剤を用いる際、酸洗浄を行う方法なども提案されている。化学的機械研磨工程の後処理として現在最も多く使用されているのは、ブラシスクラップ洗浄後、例えば、アンモニア：過酸化水素：水(重量比)が1：1：5のアルカリ性洗浄液によるSC1洗浄を行い、基板表面に研磨工程で付着した粒子の除去を行うというものである。

【0004】 さらに、CMP後の基板表面に吸着した金属不純物の洗浄として、クエン酸の水溶液が使用されること、さらには、クエン酸水溶液またはエチレンジアミン四酢酸(EDTA)などがフッ化水素とともに使用されることなどが知られている。また、クエン酸などの有機酸と錯化剤とを含む洗浄液も知られている。しかしながら、上記洗浄液では、化学的機械研磨後に基板上に残った研磨粒子などの金属不純物を問題のないレベルまで除去することが難しいうえ、洗浄効果を出すためには高濃度にする必要があり、廃液処理など環境への負担が大きいという問題がある。

【0005】 また、従来から、半導体基板、層間絶縁膜などの半導体部品、記録媒体部品および光学用部品などの平坦化工程で採用されている化学的機械研磨(CMP)に使用する研磨用組成物としては、例えば、サブミクロンから数10ミクロンオーダーのダイヤモンド、アルミナ、SiCなどの研磨砥粒を水中に分散させた研磨用組成物などが知られている(特開平1-205973号公報、特開昭62-25187号公報、特開平9-143455号公報など)。しかし、これらの研磨用組成物を使用した場合、研磨砥粒の分散性、研磨により発生する研磨屑の分散除去・再付着防止が不充分であるため、被研磨物表面に、ピット、スクラッチ、オレンジピール、クラックなどの凹凸が生じやすく、研磨速度が上げられず、生産性に劣るものである。また、研磨効果の高い研磨用組成物も知られているが、それらは高価なため、低コスト化には限界がある。

【0006】 また、近年、電子機器の発達に従い、磁気ディスク記録装置の記録の高密度化が要求されている。高密度化には、磁気ディスクからの磁気ヘッドの浮上量低減が必要である。浮上量が小さいと、ハードディスク面上に突起が存在した場合、ヘッドクラッシュを招き、ハードディスクや磁気ヘッドを損傷させる恐れがある。また、ヘッドクラッシュに至らない微小突起でも、突起部の磁気特性の乱れにより、情報の読み書きに際し、種々のエラー原因となりやすい。従って、ハードディスク基板の研磨工程では、優れた平滑性を有する研磨面を形成することが重要である。磁気ディスク基板としては、従来のアルミニウム基板のほか、脆性材料であるガラス状炭素基板も使用されており、ガラス状炭素基板、ガラ

ス基板、セラミックス基板などの脆性材料を研磨して、高い研磨速度で、高度の平滑性を有する表面とするのに適した、比較的安価な研磨用組成物は提供されていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、環境への負荷が少なく、かつ、化学的機械研磨(CMP)後に、半導体基板などの半導体部品上に残った、シリカ、アルミナなどのCMP研磨砥粒、CMP中に含まれる金属不純物あるいは金属配線などに基づくFe, Mn, Al, Ce, Cu, W, Tiなどの不純物に対して洗浄効果の高い洗浄剤および半導体部品の洗浄方法を提供することにある。また、本発明の目的は、半導体基板、層間絶縁膜などの半導体部品や、記録媒体部品および光学用部品などの化学的機械研磨(CMP)に適し、被研磨物の表面を平坦にし、かつ研磨速度を高くできる研磨用組成物および研磨方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、(a)カルボン酸(塩)基を有する(共)重合体、(b)スルホン酸(塩)基を有する(共)重合体、および(c)ホスホン酸(塩)基を有する(共)重合体、のうち、少なくとも2種以上の(共)重合体を含有する半導体部品用洗浄剤に関する。上記半導体部品用洗浄剤は、化学的機械研磨後の半導体部品洗浄に使用することが好ましい。また、本発明は、上記半導体部品用洗浄剤を使用して半導体部品を洗浄することを特徴とする半導体部品の洗浄方法に関する。さらに、本発明は、少なくとも研磨材、および、上記記載の半導体部品用洗浄剤からなる研磨助剤を含有することを特徴とする研磨用組成物に関する。上記研磨用組成物には、さらに溶剤を配合することが好ましい。また、上記研磨用組成物は、化学的機械研磨に使用することが好ましい。さらに、本発明は、上記研磨用組成物を使用して被研磨物を研磨することを特徴とする研磨方法に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の半導体部品用洗浄剤の構成成分の1つである(a)カルボン酸(塩)基を有する(共)重合体は、カルボン酸(塩)基を有する単量体を(共)重合して得られる。ここで、カルボン酸(塩)基を有する単量体としては、カルボン酸基を含み重合可能な二重結合を有する単量体であれば特に限定されないが、例えば、イタコン酸、無水イタコン酸、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、無水フマル酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、グルタコン酸、ビニル酢酸、アリル酢酸、フォスフィノカルボン酸、 α -ハロアクリル酸、 β -カルボン酸、またはこれらの塩類、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸オクチルなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル類、などが挙げられ

る。好ましくは、イタコン酸、無水イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸またはこれらの塩類である。これらのカルボン酸(塩)基を含み重合可能な二重結合を有する単量体は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることができる。

【0010】上記カルボン酸(塩)基を有する単量体から、(共)重合体を製造する方法は、例えば、下記のとおりである。すなわち、上記単量体成分を過酸化水素、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの公知の重合開始剤の存在下、反応温度を、通常、20~200°C、好ましくは40~150°Cで、0.1~2.0時間、好ましくは1~15時間にわたり重合反応させ、(共)重合体を製造することができる。一つの処方として、重合に使用する単量体成分を逐次添加し重合を行うことができる。ここで、逐次重合とは、単位時間あたり一定量で、あるいは添加量を変量させて単量体成分を重合系に所定時間内に投入することである。

【0011】上記重合反応において、反応を円滑に行うため重合溶媒を用いることができ、この重合溶媒としては、水、または水と混合可能な有機溶剤と水との混合物などを用いることができる。この有機溶剤の具体例としては、水と混合可能であれば特に限定されないが、例えば、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アルコール類などが挙げられる。(a)カルボン酸(塩)基を有する(共)重合体の重量平均分子量は、1,000~50万、好ましくは3,000~30万、さらに好ましくは5,000~30万である。1,000未満では、洗浄効果が充分発揮されない場合があり、一方、50万を超えると、ゲル化などを伴い、取り扱いが困難となる。

【0012】なお、(a)カルボン酸(塩)基を有する(共)重合体は、半導体部品用洗浄剤とするために、水溶性であることが好ましい。水溶性にするためには、カチオン種の対イオンを有する(共)重合体とすればよい。カチオン種は、特に限定されるものでないが、水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニア、アミンなどが好ましい。上記アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウムなどを、アルカリ土類金属としてはカルシウム、マグネシウムなどを、アミンとしてはメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ブチルアミンジブチルアミン、トリブチルアミンなどのアルキルアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどのポリアミン、モルホリン、ピペリジンなどを例示することができる。好ましくは、水素、カリウム、アンモニア、アルキルアミンである。

【0013】また、これらのカチオン種を有する(共)重合体(塩)を得るために、好ましいカチオン種を有する単量体を(共)重合してもよいし、酸タイプの単量体を(共)重合したのち、該当するアルカリで中和して

もよい。また、(共)重合体(塩)を種々のイオン交換技法により他種のカチオン種と相互に交換することも可能である。これら、カチオン種は1種単独で用いることも、2種以上併用することも可能である。上記(a)成分の使用量は、(a)～(c)成分全体に対して、好ましくは5重量%以上、さらに好ましくは10重量%以上である。5重量%未満であると、洗浄剤として使用した場合に、金属(イオン)の除去能力が低下する場合があり、研磨材組成物として使用した場合には、研磨速度が低下する場合があり好ましくない。

【0014】本発明の半導体部品用洗浄剤の構成成分の1つである(b)スルホン酸(塩)基を有する(共)重合体は、ジエン構造あるいは芳香族構造を含むベースポリマー(前駆体)の芳香族環または残存二重結合の一部もしくは全部をスルホン化したり、ジエン構造を一部もしくは全部水添したのちスルホン化することで得られる。その場合、公知の水添触媒が使用可能で、例えば特開平5-222115号公報に記載されているような水添触媒、水添方法が挙げられる。ベースポリマーを水添後、後述する方法でスルホン化することもできるが、上記ベースポリマーをスルホン化したのち、水添してもなんら問題ない。

【0015】本発明に使用されるベースポリマーは、ランダム型でもABA型あるいはABA型などのブロック型の共重合体でも特に制限なく使用できる。ベースポリマーとして、ブロック型の共重合体を使用すると、ブロック構造を有する、スルホン酸(塩)基を有する共重合体が得られる。例えば、スチレン-イソブレン2元ブロック共重合体であれば、後述する無水硫酸/電子供与性化合物を用いることにより、イソブレンユニットを優先的にスルホン化でき、また、スチレン-イソブレンブロック共重合体のイソブレンユニットを水添後、無水硫酸でスチレンの芳香族環を優先的にスルホン化することにより、スルホン酸(塩)基ブロックおよび疎水ブロックを有する共重合体が得られる。

【0016】好ましいベースポリマーとしては、例えばポリスチレン、イソブレン単独重合体、ブタジエン単独重合体、スチレン-イソブレンランダム共重合体、スチレン-イソブレンブロック共重合体、スチレン-イソブレン-スチレン三元ブロック共重合体、ブタジエン-スチレンランダム共重合体、ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、およびこれら(共)重合体の水添物、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体などが挙げられ、好ましくは芳香族モノマー重合体、芳香族モノマー共役ジエンブロック共重合体、さらに好ましくはポリスチレン、スチレン-イソブレン系ランダム共重合体、スチレン-イソブレン系ブロック共重合体およびこれらの水添物である。

【0017】本発明の(b)スルホン酸(塩)基を有す

る(共)重合体は、上記ベースポリマーを、公知の方法、例えば日本化学会編集、新実験講座(14巻III、1773頁)、あるいは特開平2-227403号公報などに記載された方法でスルホン化して得られる。すなわち、上記ベースポリマーは、該ポリマー中の二重結合部分をスルホン化剤を用いて、スルホン化することができる。このスルホン化の際、二重結合は開環して単結合になるか、あるいは二重結合は残ったまま、水素原子がスルホン酸基と置換することになる。なお、他のモノマーを使用した場合、二重結合部分がジエンユニット部分以外にも、例えば芳香族ユニットがスルホン化されてもかまわない。この場合のスルホン化剤としては、好ましくは無水硫酸、無水硫酸と電子供与性化合物との錯体のほか、硫酸、クロルスルホン酸、発煙硫酸、亜硫酸水素塩(Na塩、K塩、Li塩など)などが使用される。

【0018】ここで、電子供与性化合物としては、N,N-ジメチルホルムアミド、ジオキサン、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどのエーテル類；ピリジン、ピペラジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどのアミン類；ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィドなどのスルフィド類；アセトニトリル、エチルニトリル、プロピルニトリルなどのニトリル化合物などが挙げられ、このうちでもN,N-ジメチルホルムアミド、ジオキサンが好ましい。

【0019】スルホン化剤の量は、ベースポリマー中のジエンユニット1モルに対して、通常、無水硫酸換算で0.2～2.0モル、好ましくは0.3～1.2モルであり、0.2モル未満では、スルホン酸ポリマーが得られにくく、一方、2.0モルを超えると、未反応の無水硫酸などのスルホン化剤が多くなり、アルカリで中和したのち、多量の硫酸塩を生じ、純度が低下するため好ましくない。

【0020】このスルホン化の際には、無水硫酸などのスルホン化剤に不活性な溶媒を使用することもでき、この溶媒としては、例えばクロロホルム、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素；二トロメタン、二トロベンゼンなどのニトロ化合物；液体二酸化イオウ、プロパン、ブタン、ベンタン、ヘキサン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素が挙げられる。これらの溶媒は、適宜、2種以上混合して使用することができる。

【0021】このスルホン化の反応温度は、通常、-70～+200°C、好ましくは-30～+50°Cであり、-70°C未満ではスルホン化反応が遅くなり経済的でなく、一方、+200°Cを超えると副反応を起こし、生成物が黒色化あるいは不溶化する場合があり好ましくない。かくて、ベースポリマーに無水硫酸などのスルホン化剤が結合した中間体(ベースポリマーのスルホン酸エステル、以下「中間体」という)が生成する。

【0022】本発明の(b)スルホン酸(塩)基を有する(共)重合体は、この中間体に水または塩基性化合物を作用させることにより、二重結合は開環してスルホン酸基が結合した単結合になるか、あるいは二重結合は残ったまま、水素原子がスルホン酸基と置換することによって得られる。

【0023】この塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウム-*t*-ブトキシド、カリウム-*t*-ブトキシドなどのアルカリ金属アルコキシド；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウムなどの炭酸塩；メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、アミルリチウム、プロピルナトリウム、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムプロマイド、プロピルマグネシウムアイオダイド、ジエチルマグネシウム、ジエチル亜鉛、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどの有機金属化合物；アンモニア水、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、アニリン、ピペラジンなどのアミン類；ナトリウム、リチウム、カリウム、カルシウム、亜鉛などの金属化合物を挙げることができる。これらの塩基性化合物は、1種単独で使用することも、また2種以上を併用することもできる。これらの塩基性化合物の中では、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水が好ましく、特に水酸化ナトリウム、水酸化リチウムが好ましい。

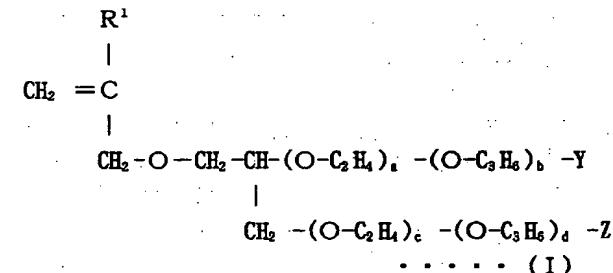
【0024】塩基性化合物の使用量は、使用したスルホン化剤1モルに対して、2モル以下、好ましくは1.3モル以下であり、2モルを超えると、未反応の塩基性化合物が多くなり、製品の純度が低下し好ましくない。この中間体と塩基性化合物の反応の際には、上記塩基性化合物を水溶液の形で使用することもでき、あるいは塩基性化合物に不活性な有機溶媒に溶解して使用することもできる。この有機溶媒としては、上記各種の有機溶媒のほか、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコールなどのアルコール類などが挙げられる。これらの溶媒は、適宜、2種以上混合して使用することができる。

【0025】塩基性化合物を水溶液または有機溶媒溶液として使用する場合には、塩基性化合物濃度は、通常、1~70重量%、好ましくは10~50重量%程度である。また、この反応温度は、通常、-30~+150°C、好ましくは0~+120°C、さらに好ましくは+50~+100°Cで行われ、また常圧、減圧あるいは加圧下のいずれでも実施することができる。さらに、この反応時間は、通常、0.1~24時間、好ましくは0.5~5時間である。

【0026】また、本発明の半導体部品用洗浄剤の構成成分の1つである(b)スルホン酸(塩)基を有する

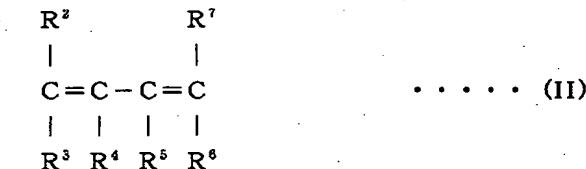
(共)重合体は、スルホン酸(塩)基を有する単量体を(共)重合しても得られる。スルホン酸(塩)基を有する単量体としては、例えば、イソプレンスルホン酸、(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、メタリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、イソアミレンスルホン酸、下記一般式(I)で表される不飽和(メタ)アリルエーテル系単量体〔例えば、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、3-メタアリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸〕。

【0027】



【0028】〔式中、R¹は水素原子または炭素数1~8のアルキル基、a~dは同一または異なり、Oまたは1~100の整数を示し(ただし、a+b+c+d=0~100)、(OC₂H₄)単位と(OC₃H₆)単位とは、任意の順序で結合しており、Y、Zはスルホン酸基または水酸基であり、Y、Zの少なくとも一方はスルホン酸基である。〕、スルホエチル(メタ)アクリレート、下記一般式(II)で表される共役ジエンスルホン酸(例えば、2-メチル-1,3-ブタジエン-1-スルホン酸)

【0029】



【0030】〔式中、R²~R⁷は水素原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数6~20のアリール基または-SO₃Xであり、ここでXは水素原子、金属原子、アンモニウム基、もしくはアミノ基であり、R²~R⁷の少なくとも一つは-SO₃Xである〕、(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)、2-ヒドロキシ-3-アクリルアミドプロパンスルホン酸、およびこれらの塩などが挙げられる。好ましくは、イソプレンスルホン酸、(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびこれらの塩である。特に好ましくは、イソプレンスルホン酸、(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、およびこれらの塩である。これらのスルホン酸(塩)基含有単量体は、1種

単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0031】上記(b)スルホン酸(塩)基を有する単量体から(共)重合体を製造する方法は、上記(a)成分を製造する方法と同様のものが挙げられる。また、

(b)スルホン酸(塩)基を有する(共)重合体は、半導体部品用洗浄剤とするために、水溶性であることが好ましく、水溶性にするためのカチオン種の種類としては、上記(a)成分に対するものと同じものが挙げられる。上記(b)成分の使用量は、(a)～(c)成分全体に対して、好ましくは5重量%以上、さらに好ましくは10重量%である。5重量%未満であると、洗浄剤として使用した場合に金属(イオン)除去能が低下する場合があり、また、研磨材組成物として使用した場合に、スクラッチができやすくなる場合があり好ましくない。

【0032】また、本発明の半導体部品用洗浄剤の構成成分の1つである(c)ホスホン酸(塩)基を有する

(共)重合体は、ビニルホスホン酸およびその塩を(共)重合して得られる。ここで、ビニルホスホン酸(塩)は、1種または2種以上を併用できる。上記

(c)ホスホン酸(塩)から(共)重合体を製造する方法は、上記(a)成分を製造する方法と同様のものが挙げられる。また、(c)ホスホン酸(塩)基を有する

(共)重合体は、半導体部品用洗浄剤とするために、水溶性であることが好ましく、水溶性にするためのカチオン種の種類としては、上記(a)成分に対するものと同じものが挙げられる。

【0033】上記(c)成分の使用量は、(a)～(c)成分全体に対して、好ましくは5～50重量%、さらに好ましくは10～30重量%である。5重量%未満であると、洗浄剤として使用した場合に金属(イオン)除去能が低下する場合があり、また、研磨材組成物として使用した場合に、研磨速度が低下する場合があり好ましくない。一方、50重量%を超えて添加しても、それに見合う効果が得られず、経済的ではない。

【0034】本発明の(a)～(c)成分として、好ましくは、カルボン酸系重合体(塩)／スルホン酸系重合体(塩)／ホスホン酸系重合体(塩)、カルボン酸系重合体(塩)／スルホン酸系重合体(塩)、スルホン酸系重合体(塩)／ホスホン酸系重合体(塩)である。

【0035】本発明の半導体部品用洗浄剤は、水および／または親水性有機溶剤(以下「溶剤」ともいう)中に、(a)～(c)成分全体の濃度が0.1～20重量%、特に好ましくは1.0～10重量%となるように溶解して使用することが好ましい。濃度が0.1重量%未満では、洗浄効果は充分に発揮されず、一方、20重量%を超えて高濃度にした場合、濃度に見合う効果が期待できず効率的でない。

【0036】上記溶剤のうち、水としては、蒸留水、脱イオン水、水道水、工業用水などが適宜選択できる。ま

た、他の溶剤としては、アルコール、エーテル、ケトンなどが挙げられる。なかでも、水を主成分とするもの、特に水が好ましい。上記親水性有機溶剤のうち、アルコール類の具体例としては、メタノール、エタノール、n-ブロピルアルコール、i-ブロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、n-オクチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレンモノメチルエーテルアセテート、ジアセトンアルコールなどを挙げることができる。また、エーテル類の具体例としては、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどを、ケトン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンなどが挙げられる。これらの親水性有機溶剤は、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

【0037】本発明の半導体部品用洗浄剤には、さらにホスホン酸化合物を配合することが好ましい。ホスホン酸化合物は、ホスホン酸、アミノトリメチレンホスホン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1、1-ジホスホン酸、エチルホスホン酸、イソブロピルホスホン酸、ブチルホスホン酸、メチレンジホスホン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1-ジホスホン酸、1,1-アミノエタジホスホン酸、1,1-ヒドロキシプロパンジホスホン酸、1,1-アミノブタンジホスホン酸、エチレンジアミンテトラメチルホスホン酸、ヘキサメチレンジアミンテトラメチルホスホン酸、ジエチレントリアミン-1-ペニタメチルホスホン酸、2-ホスホノ酢酸、2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸およびこれらの塩が挙げられる。好ましくは、ホスホン酸、アミノトリメチレンホスホン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸およびその塩である。ホスホン酸化合物は、上記ホスホン酸(塩)基を有する(共)重合体とは異なる低分子化合物である。なお、ホスホン酸化合物は、1種または2種以上を併用できる。

【0038】上記ホスホン酸化合物の使用量は、(a)～(c)成分全体量に対して、好ましくは0.1～10重量%、さらに好ましくは1～50重量%である。0.1重量%未満であると洗浄剤として使用した場合に、金属(イオン)除去能が低下し、また、研磨材組成物として使用した場合には、十分な研磨速度が得られない場合があり好ましくない。一方、100重量%を超えて添加しても、それに見合う効果は得られない。

【0039】本発明の半導体部品用洗浄剤中には、上記(a)～(c)成分の(共)重合体のほかに、その他の

水溶性(共)重合体(塩)を配合することもできる。その他の水溶性(共)重合体(塩)としては、水酸基を有する単量体、エチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイドに由来する骨格を有する単量体、アミン、アミドなどの窒素原子を含有する単量体、およびその他の単量体の群から選ばれた少なくとも1種を(共)重合して得られるものが挙げられる。

【0040】水酸基を有する単量体としては、例えば、ビニルアルコール、アリルアルコール、メチルビニルアルコール、エチルビニルアルコール、ビニルグリコール酸などの不飽和アルコール類、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシフェノキシエチル(メタ)アクリレートなどの水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル類が挙げられる。好ましくはヒドロキシエチル(メタ)アクリレートである。

【0041】エチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイドに由来する骨格を有する単量体としては、ポリオキシエチレンモノメタクリレート(アルキレンオキサイド2~20モル付加物)、および下記一般式(III)で表される構造を有する化合物、



..... (III)

(式中、R⁸は水素原子またはメチル基、R⁹は、炭素数1~18の脂肪族基または芳香族基であり、AOはメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基である)などが挙げられる。好ましくはポリオキシエチレンモノメタクリレート(エチレンオキサイド5モル付加物)である。

【0042】窒素原子を含有する単量体としては、例えば、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-n-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-ジ-n-ジプロピル(メタ)アクリルアミド、N-メチル-N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドンなどが挙げられる。好ましくは、(メタ)アクリルアミド、ジメチル(メタ)アクリ

ルアミド、ビニルピリジンである。

【0043】その他の単量体としては、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物、ブタジエン、イソブレン、2-クロル-1,3-ブタジエン、1-クロル-1,3-ブタジエンなどの脂肪族共役ジエン、(メタ)アクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物、ホスホン酸以外のリン酸化合物などが挙げられる。上記単量体は、1種または2種以上使用できる。

【0044】上記その他の水溶性(共)重合体(塩)を製造する方法は、上記(a)成分を製造する方法と同様のものが挙げられる。また、その他の水溶性(共)重合体(塩)は、半導体部品用洗浄剤とするために、水溶性であることが好ましく、水溶性にするためのカチオン種の種類としては、上記(a)成分に対するものと同じものが挙げられる。本発明の半導体部品用洗浄剤中に含まれるその他の水溶性(共)重合体(塩)の量は、(a)~(c)成分全体量に対し、好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは20重量%以下である。30重量%を超えると、洗浄剤として使用した場合に金属(イオン)、無機粒子の除去能が低下し、研磨材組成物として使用した場合に、洗浄研磨速度の低下、スクラッチの増加などがあり好ましくない。

【0045】なお、本発明の半導体部品用洗浄剤には、他の公知の洗浄剤成分を併用することも可能である。他の洗浄剤成分としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、トランス-1,2-シクロヘキサンジアミン四酢酸(CyDTA)、ニトリロトリ酢酸(NTA)、ジエチレントリアミン pentaaacetate(DTPA)、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン-N,N',N'-トリ酢酸(EDTA-OH)などの化合物およびその塩などのポリアミノカルボン酸類のほか、シユウ酸、クエン酸、グルコン酸、コハク酸、酒石酸、フマル酸、リンゴ酸、ピロリン酸、乳酸、安息香酸などの有機酸、フッ化水素、過酸化水素、炭酸、塩酸、過塩素酸、硝酸、硫酸、亜硫酸、過硫酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸などの無機酸、およびこれらを官能基として有する有機酸が挙げられる。一般に、これらの化合物は、遊離酸あるいは塩の形で用いられ、半導体製造用には特性に悪影響を及ぼさない、プロトンタイプ、アンモニウム塩、アミン塩や、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、亜鉛、アルミニウム、ニッケル、鉄などとの塩、などの塩の形で使用することが好ましい。なかでも、アンモニア、アミン、カリウムなどの塩がさらに好ましく、最も好ましくはアンモニア、カリウムとの塩である。これらの化合物は、1種単独で使用することもできるし、2種以上使用することも可能である。また、これらの化合物の使用量は、特に制限はないが、通常、本発明の(a)~(c)成分全体量に対し

て、5倍重量以下である。また、洗浄効果を上げるために、各種アルカリ溶液、オゾン水、酸化還元水などの機能水を併用してもよい。

【0046】本発明の半導体部品用洗浄剤は、主として、CMP後に半導体部品上に残った研磨粒子に基づく金属不純物を除去するために使用されるが、使用方法としては特に制限はなく、公知の方法が採用できる。また、本発明の洗浄剤を使用して洗浄を行う前、あるいは後に、公知の洗浄剤の使用、あるいは浸漬洗浄、パドル洗浄、スプレー洗浄、ブラシ洗浄、超音波洗浄などの公知の洗浄方法を実施することにより、さらに、金属不純物の除去効率を上げることも可能である。本発明の洗浄剤のPHに特に制限はないが、通常、1~12で使用でき、好ましくは2~10、さらに好ましくは3~9である。この範囲外では、洗浄能力が低下したり、金属部分の腐食が生じる場合があり、好ましくない。PHは、対イオン種の種類を適宜選択すること、または酸、塩基を添加することにより調整することが可能である。例えば、対イオンに使用する、H⁺とアンモニアイオン(NH₃⁺)などのアルカリ成分の割合を変化させることでPHの調整を行うことができる。また、使用温度は、通常、5~50°Cである。

【0047】本発明の半導体部品用洗浄剤は、環境への負荷が少なく、かつ、化学的機械研磨後に、半導体部品上に残った、シリカ、アルミナなどのCMP研磨砥粒、CMP中に含まれる金属不純物あるいは金属配線などに基づくFe、Mn、Al、Ce、Cu、W、Tiなどの不純物に対して洗浄効果があるので、半導体基板、層間絶縁膜、メタル配線などの半導体部品の洗浄に有用である。

【0048】また、本発明の半導体部品洗浄剤は、半導体基板などの半導体部品、記録媒体部品および光学用部品などの表面を研磨するのに使用される、研磨用組成物中の研磨助剤としても使用できる。上記研磨材としては、研磨砥粒として通常使用されるものを適宜使用できる。研磨粒径として、例えば、ダイヤモンド粒子、アルミナ粒子、炭化ケイ素(SiC)粒子、酸化マグネシウム粒子、酸化セリウム粒子、酸化ジルコニア粒子、クロミア(Cr₂O₃)粒子、ヒュームドシリカ粒子、コロイダルシリカ粒子などが挙げられる。半導体基板、記録媒体用基板および光学用部品などの研磨用としては、中でも、アルミナ粒子、SiC粒子、酸化セリウム粒子、酸化ジルコニア粒子、ヒュームドシリカ粒子、コロイダルシリカ粒子などが挙げられ、好ましくはアルミナ粒子、ヒュームドシリカ粒子、コロイダルシリカ粒子である。アルミナ粒子の中でも、γ-アルミナ粒子、δ-アルミナ粒子、θ-アルミナ粒子、κ-アルミナ粒子および無定形アルミナ粒子が好ましい。これらは、1種単独でも、または2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0049】一般に、研磨砥粒には、大きな粒子を破碎し、所望の粒度に分級して得られる破碎タイプのものと、コロイド溶液から生成させる球状タイプのものがある。破碎タイプとしては、例えば、湿式スラリー方式では、微粉碎装置(ボールミルなど)で粉碎し、粗大粒子は重力沈降、遠心分離して得られるもの、乾式方式では、ジェット気流による粉碎分級して得られるものなどが挙げられる。同一粒径で比較した場合、破碎タイプのものは、球状タイプのものに比べ、比表面積が大きく、研磨速度も大きい。本発明の研磨材として、層間絶縁膜、金属膜を研磨する場合、どちらのタイプでも使用できるが、好ましくは破碎タイプのものである。

【0050】研磨砥粒の平均粒径は、好ましくは0.01~10.0μm、さらに好ましくは0.01~5.0μm、特に好ましくは0.02~3.0μmである。0.001μm未満であると、研磨速度が著しく低下し、一方、10.0μmを超えると、被研磨物の表面の平坦性を保つことが困難となる。また、大小粒径の研磨材を組み合わせて使用することもできる。なお、上記平均粒径は、例えば、SEM観察、TEM観察で得られる粒径を測定して得られるものである。

【0051】研磨砥粒の硬度は、ヌープ硬度(JIS Z 2251)が、好ましくは600~10,000、さらに好ましくは1,000~5,000、特に好ましくは1,500~3,000である。ヌープ硬度が600未満であると、充分な研磨速度を得られず、生産性が低下し、一方、10,000を超えると、被研磨物の表面の平坦性が低下し、品質が低下する。また、上記研磨砥粒の比表面積は、好ましくは0.1~50m²/g、比重が好ましくは2~5、さらに好ましくは3~4である。比重がこの範囲内であると、取り扱い性、研磨の際の分散性、回収再利用性の点で好ましい。

【0052】上記研磨材は、研磨助剤と共にスラリー状の研磨用組成物として使用される。研磨用組成物中の研磨材の配合割合は、研磨用組成物の粘度や被研磨物に要求される品質などに応じて適宜選択することができるが、好ましくは0.01~40重量%、さらに好ましくは0.1~35重量%、特に好ましくは1~30重量%である。0.01重量%未満であると目標とする研磨特性が得られず、一方、40重量%を超えると、組成物の粘度が高くなりすぎるので好ましくない。

【0053】本発明の研磨用組成物が、本発明の半導体部品洗浄剤からなる研磨助剤を含むことにより、研磨効果が上昇し、研磨表面の平坦性が上昇する理由として、下記の理由が考えられる。すなわち、研磨により発生した研磨屑に研磨助剤が吸着することにより、研磨屑の間に働く凝集力が低下し、研磨屑が研磨用組成物中に均一に分散して被研磨物の表面から素早く除去され、被研磨物の表面は常に新しい面が露出する。また、研磨材は、研磨助剤が吸着することにより、均一に分散化して研磨

パッド表面に捕捉された状態を保ち、研磨に使用される研磨材量が増大し、それぞれの研磨材にかかる荷重が低下し、研磨材が被研磨物表面に均一に作用する。さらに、本発明の半導体部品洗浄剤からなる研磨助剤は、安定性が高く、高加圧条件においても研磨処理を行えるため、研磨速度の上昇が可能である。

【0054】本発明の研磨助剤は、(a)カルボン酸(塩)基を有する(共)重合体、(b)スルホン酸(塩)基を有する(共)重合体および(c)ホスホン酸(塩)基を有する(共)重合体のうちの少なくとも2種の(共)重合体を含有する半導体部品洗浄剤からなるものである。本発明の研磨助剤の使用量は、研磨用組成物中に好ましくは0.001～10重量%、さらに好ましくは0.01～5重量%である。0.001重量%未満であると、充分な研磨特性が得られない場合があり、一方、10重量%を超えると、添加効果の向上が見られず効果的でない。

【0055】本発明における研磨材と研磨助剤との配合量の関係は、研磨用組成物中の研磨材と研磨助剤との濃度比〔研磨材の濃度(重量%)／研磨助剤の濃度(重量%)〕が、好ましくは0.1／30～40／0.01、さらに好ましくは1／20～30／0.1、特に好ましくは5／10～25／1となるように配合する。0.1／30未満であると、研磨効果の低下が生じ、一方、40／0.01を超えると研磨助剤を配合した効果が充分に発現しない。

【0056】本発明の研磨用組成物に配合される溶剤は、上記水および／または親水性有機溶剤である。通常、上記半導体部品用洗浄剤からなる研磨助剤を、溶剤、研磨砥粒とともに混合し、スラリー状の研磨用組成物とする。上記溶剤としては、上記半導体部品用洗浄剤を溶解して使用する溶剤として挙げられたものと同じものが挙げられる。溶剤は、1種単独あるいは2種以上を併用することができる。本発明の研磨用組成物中の固形分濃度は、好ましくは1～60重量%、さらに好ましくは5～40重量%、特に好ましくは10～30重量%である。固形分濃度が1重量%未満であると、充分な研磨特性が得られない場合があり、一方、60重量%を超えると、添加効果の向上がみられず効果的でない。

【0057】本発明の研磨用組成物のPHに特に制限はないが、通常、1～13、好ましくは2～12、さらに好ましくは3～11で使用できる。この範囲外では、研磨助剤が不安定になり、研磨能力が低下したり、金属部分の腐食が生じる場合があり、好ましくない。PHの調節は、上記洗浄剤のPHの調節と同様に行うことができる。本発明の研磨用組成物には、上記研磨助剤の他に、各種増粘剤、分散剤、防錆剤などの公知の添加剤を加えることができる。これらの添加剤は、本発明の研磨助剤中に好ましくは0～3重量%含まれる。

【0058】本発明の研磨用組成物は、主として、半導

体用部品、記録媒体部品および光学用部品の研磨のために使用される。これら被研磨物の材質としては、例えば、半導体製造過程で使用されるタンゲステン、銅、アルミニウムなどが配線された金属膜、Ni-Pメッキされたアルミニウム合金などの金属、シリコン、ガラス状炭素材料、ガラス、Al₂O₃・TiCなどのセラミックなどの脆性材料が挙げられる。上記ガラス状炭素材料としては、例えば、アモルファス炭素のマトリックス中にグラファイトが分散した構造となっているものなどが挙げられる。

【0059】これら被研磨物の形状としては、例えば、ディスク状、プレート状、スラブ状、プリズム状、レンズ状など、様々な形状のものが挙げられる。本発明の研磨用組成物を使用する研磨には、上記被研磨物を粗研磨(ラッピング)して、通常、0.01～1μm、好ましくは0.05～0.5μmの表面粗さにしたものを使用する。なお、本発明における表面粗さは、中心線平均粗さRaのことであり、ランク・テーラーホブソン社製のタリオステップを用いて測定される。

【0060】本発明の研磨用組成物の使用方法としては、特に制限はなく公知の方法が採用できる。例えば、SPEED FAM(株)製両面研磨機9B型により研磨加工を行える。加工圧力は、通常、10～2,000gf/cm²、好ましくは50～500gf/cm²、加工時間は、通常、0.5～150分、好ましくは1～100分、加工温度は、通常、5～70℃、好ましくは5～50℃である。また、研磨パッドの硬度(JIS K6301に準拠)は、硬質であるほど表面の平坦性を上昇させることができるために、通常、86～99、好ましくは88～95である。研磨パッドの材料としては、例えば、発泡ポリウレタンなどの樹脂、ポリエチル不織布およびポリウレタンの複合体などの樹脂複合体などが挙げられる。さらに、下定盤回転数は、通常、5～100rpm、好ましくは10～60rpm、研磨用組成物流量は、通常、3～300ml/min、好ましくは10～200ml/minである。

【0061】本発明の研磨用組成物は、半導体基板、層間絶縁膜などの半導体部品や、ガラス状炭素基板、ガラス基板、セラミックス基板のような脆性材料からなる、記録媒体部品および光学用部品などの化学的機械研磨(CMP)に適し、被研磨物の表面を平坦にし、かつ研磨速度を高くできる。なお、本発明において、「基板」とは、平面部を有する形状のものに限られず、曲面部を有する形状のものも含む。

【0062】

【実施例】以下、実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の%および部は、特に断らない限り重量基準である。また、実施例中における各種の測定は、以下のようにして実施した。

【0063】重量平均分子量

重量平均分子量 (M_w) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって判定した結果を、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムを標準サンプルとして作成した検量線を用いて換算したものである。ここで、GPCの測定条件は、下記のとおりである。

カラム：①G 3000 PWXL [東ソー(株) 製]

カラム：②GMPWXL [東ソー(株) 製]

カラム：③GMPWXL [東ソー(株) 製]

カラムを①～③の順に直列につなぎ、カラム①側より試料を導入する。

検出器：示差屈折計 RI-8021 [東ソー(株) 製]

溶離液：水／アセトニトリル／硫酸ナトリウム = 2, 1 00 / 900 / 15 (重量比)

流速：1.0 ml / 分

温度：40°C

サンプル濃度：0.2%

サンプル注入量：400 μl

$$\text{研磨速度} (\mu\text{m}/\text{分}) = [\text{研磨前の銅膜の厚さ} (\mu\text{m}) - \text{研磨後の銅膜の厚さ} (\mu\text{m})] / \text{研磨時間} (\text{分}) \quad \text{--- (IV)}$$

なお、銅膜の厚さ (μm) は、抵抗率測定機 (NPS社製、型式Σ-5) により、直流4探針法でシート抵抗を

$$\text{銅膜の厚さ} (\mu\text{m}) = [\text{シート抵抗値} (\Omega / \text{cm}^2) \times \text{銅の抵抗率} (\Omega / \text{cm})] \times 10^4 \quad \text{--- (V)}$$

【0066】スクラッチ数

光学顕微鏡を使用して、倍率50倍で研磨した基板の表面を、60度おきに6個所観察し、スクラッチの数を測定した。スクラッチの深さは、ZYGO(株)製ZYGOで測定した。評価基準は下記のとおりである。

○：深さ0.05 μm以上のスクラッチが、1視野に0.5本未満。

△：深さ0.05 μm以上のスクラッチが、1視野に0.5～1本。

×：深さ0.05 μm以上のスクラッチが、1視野に1本を超える。

【0067】参考例1

20%濃度のアクリル酸水溶液500g、35%過酸化水素水14gを溶解したものを、水1,000gを仕込んだ内容積2リットルの容器中に、還流下で攪拌しながら10時間かけて均等に滴下した。滴下終了後、2時間還流下で保ったのち、アンモニア水溶液で中和して対イオンを (NH_3^+) とし、アクリル酸重合体のアンモニウム塩 (A) を得た。重合体 (塩) の重量平均分子量は、20,000であった。

【0068】参考例2

参考例1において、20%濃度のアクリル酸水溶液500gを、20%濃度のアクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸水溶液500gに変更した以外は、参考例1と同様に実施し、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸重合体のアンモニウム塩 (B) を得た。

【0064】研磨

粗研磨により表面粗さを0.1 μmとした直径2.5インチの銅膜付きウェハ基板を研磨用組成物を用いて、両面研磨機により研磨加工を行った。なお、被研磨物の表面粗さ (中心線平均粗さRa) は、ランク・テラーーホブソン社製のタリオステップを用いて測定した。加工条件は、下記のとおりである。

両面研磨機：ラップマスター社製、型式LGP-510
加工圧力：150 gf/cm²

加工時間：2分

加工温度：25°C

研磨パッドの硬度：90 (JIS K6301に準拠)

下定盤回転数：50 rpm

研磨用組成物流量：50 ml / 分

【0065】研磨速度

銅膜付きウェハ基板を、上記と同条件で研磨し、下式 (IV) により研磨速度 ($\mu\text{m}/\text{分}$) を求めた。

$$\text{研磨速度} (\mu\text{m}/\text{分}) = [\text{研磨前の銅膜の厚さ} (\mu\text{m}) - \text{研磨後の銅膜の厚さ} (\mu\text{m})] / \text{研磨時間} (\text{分}) \quad \text{--- (IV)}$$

測定し、このシート抵抗値と銅の抵抗率から、下式 (V) により算出した。

$$\text{銅膜の厚さ} (\mu\text{m}) = [\text{シート抵抗値} (\Omega / \text{cm}^2) \times \text{銅の抵抗率} (\Omega / \text{cm})] \times 10^4 \quad \text{--- (V)}$$

重合体 (塩) の重量平均分子量は、18,000であった。

【0069】参考例3

参考例1において、20%濃度のアクリル酸水溶液500gを20%濃度のイタコン酸水溶液500gに変更して、対イオンを (H^+) とした以外は、参考例1と同様に実施し、イタコン酸重合体 (C) を得た。重合体の重量平均分子量は、3,000であった。

【0070】参考例4

参考例1において、20%濃度のアクリル酸水溶液500gを20%濃度のスチレンスルホン酸水溶液500gに変更して、対イオンを (H^+) とした以外は、参考例1と同様に実施し、スチレンスルホン酸重合体 (D) を得た。重合体の重量平均分子量は、14,000であった。

【0071】参考例5

参考例1において、20%濃度のアクリル酸水溶液500gを20%濃度のビニルホスホン酸水溶液500gに変更して、対イオンを (H^+) とした以外は、参考例1と同様に実施し、ビニルホスホン酸重合体 (E) を得た。重合体の重量平均分子量は、3,000であった。

【0072】参考例6

内容積3リットルの容器に、スチレン/イソブレン (20/80モル比) ランダム共重合体100gを仕込み、ジオキサン1リットルに溶解した。溶解後、無水硫酸/ジオキサン錯体 (85g/500g) を、内温を25°C

に保ちながら容器内に滴下し、滴下後、25°Cで1時間攪拌した。その後、水およびアンモニアを添加して、対イオンを(NH3⁺)とし、溶剤などを除去して、スチレン/イソブレン(20/80モル比)ランダム共重合体のスルボン化物のアンモニウム塩(F)を得た。共重合体(塩)の重量平均分子量は、20,000であった。

【0073】実施例1~7

SiO₂膜付きシリコンウェハを、3%KOH水溶液、3%Fe(NO₃)₂水溶液、3%CuSO₄水溶液に順次3分間浸漬し、かるく水洗して汚染処理を行った。この汚染したSiO₂膜付きシリコンウェハを、テクノス(株)製全反射蛍光X線装置(装置名: T R E X-610T)を用いてウェハ表面のCu, Fe, Kの濃度を測定した。Cuの表面濃度は、100×10¹⁰(原子/cm²)、Feの表面濃度は、15,000×10¹⁰(原子/cm²)、Kの表面濃度は、90×10¹⁰(原子/cm²)であった。次に、参考例1~6の重合体(塩)(A~F)を表1に示す割合(比)で、合計

2%濃度、表1に示すホスホン酸化合物を0.2%濃度で含む水溶液を洗浄液として調製した。なお、表1に示す濃度は、洗浄液の濃度(%)である。汚染したSiO₂膜付きシリコンウェハを、洗浄液中で40°C、3分洗浄し、水洗、乾燥後、再びウェハ表面のCu, Fe, Kの濃度を測定し、Cu, Fe, Kの除去能力を評価した。結果を表1に示す。

【0074】比較例1

実施例1において、ホスホン酸化合物を使用しない以外は、同様に実施した。結果を表1に示す。

【0075】比較例2

実施例7において、本発明の(a)~(c)成分を使用しない以外は、同様に実施した。結果を表1に示す。表1に示すように、本発明の洗浄剤は、比較例よりも、Cu, Fe, Kの除去能力、およびパーティクル除去能力に優れていることが分かる。

【0076】

【表1】

種類	重合体(塩)	ホスホン酸化合物	洗浄後の表面濃度(パーセント)				
			(×10 ¹⁰)				
			(原子数/cm ²)	Cu	Fe		
種類	割合				K		
実施例1	A/B	5/5	-	0.8	0.9	0.9	○
実施例2	C/D/E	4/4/2	-	1	0.8	0.8	○
実施例3	F/B	8/2	-	1	0.8	0.8	○
実施例4	A/E	9/1	-	0.8	0.9	0.9	○
実施例5	B/C	3/7	-	0.9	0.8	0.9	○
実施例6	A/B	5/5	アミノトリ(メチレンホスホン酸)	0.8	0.7	0.7	○
実施例7	A/B	5/5	1-ヒドロキシエチルデン-1,1-ジホスホン酸	0.7	0.7	0.7	○
比較例1	クエン酸	-	-	10	15	23	×
比較例2	-	-	1-ヒドロキシエチルデン-1,1-ジホスホン酸	12	10	15	×

【0077】実施例8~14

研磨材としてアルミナ砥粒[住友化学(株)製、商品名:AKP10- α アルミナ](純度99.9%、平均粒径1.0 μm 、比表面積2.0 m^2/g)を表2に示す濃度で、濃度30%の過酸化水素水を研磨用組成物に対し6.7%使用し、参考例1~6の重合体(塩)(A~F)、ならびに必要に応じてホスホン酸化合物を、表

2に示す割合(比)で、濃度合計1%となるように混合・攪拌し、研磨用組成物を得た。なお、表2に示す量は、水を溶剤として含む研磨用組成物に対する濃度(%)である。pHは4~10であった。上記研磨用組成物を用いて、両面研磨機により研磨加工を行った。研磨後の基板を洗浄液にて洗浄し、研磨表面の評価を行った。結果を表2に示す。

【0078】比較例3

実施例9において、ホスホン酸化合物を使用しない以外は、同様に実施した。結果を表2に示す。

【0079】比較例4

実施例11において、(共)重合体(塩)を使用しない以外は、同様に実施した。結果を表2に示す。表2に示す

すように、本発明の研磨用組成物を使用すると、被研磨物のスクラッチ数が低く、平坦性を保ったままで、研磨速度を高くできる。

【0080】

【表2】

研磨 材	重合体(塩)	ホスホン酸化合物	研磨 速度 $\times 10^{-3}$	スクラッチ数				
量 (%)	種類	量 (%)	($\mu\text{m}/\text{分}$)					
8	A/B	5/5	-	-	40	○		
9	C/D/E	4/4/2	-	-	41	○		
10	F/E	9/1	-	-	41	○		
実施例11	A/E	8/2	-	-	40	○		
12	B/C	5/5	-	-	41	○		
13	A/B	5/5	アミノトリ(メチル)	0.1	45	○		
			レンホスホン酸)					
14	A/B	5/5	1-ヒドロキシエチル	0.1	45	○		
			リデン-1,1-ジホ					
			スホン酸					
比	20	-	-	-	15	×		
較	4	20	-	-	1-ヒドロキシエチル	0.1	30	×
例			リデン-1,1-ジホ					
			スホン酸					
比	3	20	-	-				
較	4	20	-	-				
例								

【0081】上記実施例において、本発明の研磨用組成物を使用して研磨すると、被研磨物の表面粗さが低く、かつ研磨速度を高くできた。また、本発明の研磨用組成物は、研磨材の分散が安定しており、流動性に富み、取り扱い性に優れていた。さらに、研磨パッドの目詰まりが少なく、研磨パッドの清掃、交換頻度を低く抑えられた。

【0082】

【発明の効果】本発明の半導体部品用洗浄剤を使用して

半導体部品を洗浄すると、環境への負荷が少なく、かつ、化学的機械研磨後に半導体部品上に残存している金属不純物を効率良く除去できる。また、本発明の研磨用組成物は、半導体基板、層間絶縁膜などの半導体部品や、ガラス状炭素基板、ガラス基板、セラミックス基板のような脆性材料からなる、記録媒体部品および光学用部品などの化学的機械研磨(CMP)に適し、被研磨物の表面粗さが低く、かつ研磨速度を高くできる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 11 D 7/34

C 11 D 7/34

7/36

7/36

H 01 L 21/304

6 2 2

H 01 L 21/304

6 2 2 Q

6 4 7

6 2 2 D

// C 11 D 3/14

C 11 D 3/14

3/37

3/37

(72) 発明者 小野 寿男
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72) 発明者 石川 克廣
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内
F ターム(参考) 4H003 BA12 DA15 DA16 DB01 EB24
EB28 EB30 ED02 FA03 FA05